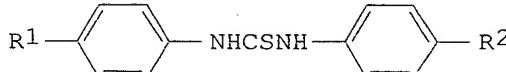


X⁻

I



II

AB The operational voltage of time-division multiplexing mode nematic liquid crystal display devices is lowered by adding 0.01-0.5 weight % organic pyridinium salt I (R = alkyl, Ph; X = anion), and the precipitation of the pyridinium salt in the liquid crystal is prevented by adding 0.01-1.0 weight % N,N'-diarylthiourea derivative II (R1, R2 = H, alkyl). The addition of I and II also improves the cut-off frequency of the display devices. Thus, hexadecylpyridinium bromide (III) 0.1 and N,N'-diphenylthiourea (IV) 0.1 weight % were added to a nematic liquid crystal composition consisting of p-CH₃O₂C₆H₄CH₃:NC₆H₄Bu-p 1 and p-EtOC₆H₄CH₃:NC₆H₄-n-C₆H₁₃-p 1 mole. III did not precipitate even after 1-month-storage at room temperature, while in the absence of IV III precipitated within 1 week. The threshold voltage (at 100 Hz) of the display device prepared with the liquid crystal composition containing III and IV was 7.0 V, and the cut-off frequency (the frequency at which the threshold voltage becomes 1.1 + the threshold voltage at 100 Hz) was 1.4 kHz; the values were 8.3 V and 0.3 kHz, resp., for the control without IV.

ACCESSION NUMBER: 1976:551844 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 85:151844

TITLE: Nematic liquid crystal

compositions for display devices

INVENTOR(S): Yokokura, Hisao; Kitamura, Teruo; Nakano, Fumio

PATENT ASSIGNEE(S): Hitachi, Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 51047587	A2	19760423	JP 1974-121451	19741023
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1974-121451	19741023



(2,000円)

特許願 31

昭和 49年 10月 23日

特許庁長官殿

発明の名称 ネマチック液晶組成物

発明者 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
住所 株式会社日立製作所日立研究所内

氏名 横倉 久男

(ほか 2名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名前 (510) 株式会社 日立製作所
代表者 吉山 博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内
電話 東京 270-2111 (大代表)

氏名 (6189) 井理士高橋 明

特許

401A 23

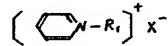
明細書

発明の名称 ネマチック液晶組成物

特許請求の範囲

ネマチック液晶物質 IC 0.01 ~ 0.5% (重量)

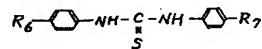
の式



(式中、 R₁ はアルキル基。フェニル基より選ばれ、 X は陰イオン基である)

で示される有機ビリジニウム塩と 0.01 ~ 1.0 %

(重量) の式



(式中、 R₆、 R₇ は水素、アルキル基から選ばれる)

で示される N、N' - 二ジアリルチオ尿素誘導体とを添加してなる液晶組成物。

発明の詳細な説明

本発明は表示装置用ネマチック液晶組成物に係り、特に低電圧動作が可能で、かつ時分割駆動方

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 51-47587

⑯ 公開日 昭51. (1976) 4.23

⑰ 特願昭 49-121451

⑯ 出願日 昭49. (1974) 10. 23

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号

7229 4A

7348 23

⑯ 日本分類

1301G0
104 G0⑯ Int.Cl²C09K 3/34//
G02F 1/13

式に適した同上組成物に関する。

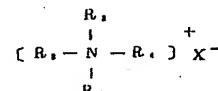
近時、ネマチック液晶物質（以下、単に液晶と称することがある）の効率的散乱効果あるいは電気光学効果を表示装置。例えばデジタル時計、小型卓上計算機等に応用する試みがなされている。

これらの試みは、ネマチック液晶物質の特性、例えば比較的低電圧で動作すること、消費電力が少くて済むこと等に着目した結果に着づくものと云える。

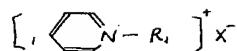
上記表示装置の駆動回路方式の内、時分割方式が最も盛んなことは明らかであるが、この方式を実現するには液晶材料が周波数の高い交流矩形波に対し、低電圧において追従して動作することが必要である。

かかる条件を満たすための有効な手段として、

液晶物質中にイオン性物質、例えば式



または式



(上記各式中、R₁～R₄はアルキル基、フェニル基より選ばれ、Xはハロゲン等の陰イオン基である)

で示される第4級アンモニウム塩またはビリジウム塩(好ましくは寿命の点より後者)を添加する方法が知られている。

しかしながら、該ビリジニウム塩はネマチック液晶物質への溶解性がよくないため、しばしば析出していく不利益がある。

その結果、所定の動作特性を得ることができないばかりか液晶表示素子の寿命を低下させる原因でもあつた。

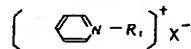
本発明の目的は、上記した従来の液晶組成物の欠点を改良し、時分割駆動が可能な動作特性を有し、しかも液晶表示素子の寿命を低下させることがないか。または軽微な改良された液晶組成物を提供するにある。

本発明者等はN、N'、ジアリルチオ尿素誘導

特開昭51-47587(2)

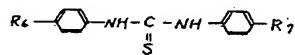
体の存在が、上述したビリジニウム塩の液晶にに対する溶解性を高めて均一な溶液を与えること。しかもその際、動作特性は高く保持されることを見出し本発明に到つた。

すなわち、本発明の要旨はネマチック液晶物質に0.01～0.5% (重量) の式



(式中、R₁はアルキル基、フェニル基より選ばれ、Xはハロゲン等の陰イオン基である)

で示される有機ビリジニウム塩と0.01～1.0% (重量) の式



(式中、R₂、R₃は水素、アルキル基より選ばれる)

で示されるN、N'、ジアリルチオ尿素誘導体とを添加してなる改良された液晶組成物である。

本発明についてネマチック液晶物質とは、本質的に動的散乱を起こし得る性質を具備したネマチ

ック液晶として知られる化合物を広く意味する。これらの液晶物質は単体あるいはそれら相互の混合物であつてもよい。

液晶物質に添加、混合される有機ビリジニウム塩としては、例えはデシルビリジニウムプロマイド、ドデシルビリジニウムプロマイド、テトラデシルビリジニウムプロマイド、ヘキサデシルビリジニウムプロマイド、ヘキサデシルビリジニウムクロライド等を好適な例として示し得る。

これら有機ビリジニウム塩の添加量は液晶物質の重量に基づき0.01～0.5% が望ましい。

0.01% より少ない添加量では本発明目的が充分達成されないため好ましくない。

また、0.5% を越えて多量に使用しても効果の向上は得られないため経済的に望ましくないばかりか、却つて析出トラブルの原因にもなる。

液晶物質に添加する他の成分としてのN、N'、ジアリルチオ尿素誘導体としては例えはN、N'、ジフェニルチオ尿素、N、N'、ジード、D、D'、トリルチオ尿素、N、N'、ジーエム、M'、トリルチオ尿素。

リルチオ尿素、N、N'、ジーエム、M'、トリルチオ尿素、N、N'、ジード、D'、エキルフェニルチオ尿素、N、N'、ジード、D'、ブロピルフェニルチオ尿素、N、N'、ジード、D'、ブロピルフェニルチオ尿素等を示し得る。

これら化合物は液晶物質の重量に基づき0.01～1.0% の割合で、しかも有機ビリジニウム塩の添加量に関連して添加される。

0.01% より少ない添加量では有機ビリジニウム塩を液晶にに対して充分に溶解させることができない場合があり、好ましくない。

また、1.0% より多く用いても溶離向上した効果は得られないため、主として経済面より望ましくない。

液晶物質に対する有機ビリジニウム塩、N、N'、ジアリルチオ尿素誘導体の添加方法は特に制限はなく、例えは三者を混合後、加温下に搅拌。溶解させる等の常法に従えばよい。

かくして得られる液晶組成物IC、本発明目的の

範囲内で安定剤その他の添加剤を加えることは必要に応じて任意に行ない得ることは云うまでもない。

本発明組成物によれば後述の実施例からも明らかのように、析出物の発生が避けられ、またより低圧での動作が可能となつた上に動作特性(後述の「c」参照)も著しく向上する。

換言すれば、本発明組成物により初めて長寿命でかつ低電圧動作可能下に時分割駆動方式に適した液晶組成物が開発されたこととなり、表示装置方面の発展にとりその利するところは極めて大きいと云える。

実施例1～6

液晶 ($C_6H_5O - \text{C}_6H_4 - CH = N - \text{C}_6H_4 - C_6H_5O$, と $C_6H_5O - \text{C}_6H_4 - CH = N - \text{C}_6H_4 - C_6H_5O$, の等モル混合物) に対し、第1表に示す配合比でヘキサデシルビリジニウムプロマイドおよびN,N'-ジアリルチオ尿素導体を添加し、80°Cに加熱攪拌して溶解させた。

なお、第1表には比較のため従来例1～3につ

いても併記した。

得られた液晶組成物を酸化スズ透明導電膜の付いた板ガラスでポリエスチルフィルムをスペーサーとして挟み、一種の透過型電子顕微鏡を作成した。

これに各種周波数の交流矩形波を印加し、先づ100Hz印加時のしきい電圧(V_{th})を求め、次いで $1.1 \times V_{th}$ になるときの印加周波数、すなわちカットオフ周波数(f_c)を求めた。

しきい電圧 V_{th} の定義は図1が参考される。すなわち、一定周波数の印加下における印加電圧一散乱強度曲線において散乱強度が急激に立上がる位置に対応する印加電圧(V)と定義される。

また、カットオフ周波数(f_c)については第2図が参考される。

上記測定の他に得られた液晶組成物を無色透明の容器に入れ、室内の実験台上に太陽の直射光が当らないように放置し(放置時の温度は0°Cと室温)放置後添加剤の析出状態を観察した。

以上の結果を第2表に示す。

なお第2表には第1表に対応し、比較のために

行なつた従来例1～3についても合せ示した。第2表から、本発明組成物では添加物の析出は0°C放置時、室温(20°C)放置時のいずれの場合にも見られないこと、 f_c で示される動作特性は従来例に比して著しく向上していることおよびしきい電圧も従来例と比べて低いこと(低電圧動作が可能)等が理解される。

これらの結果は、本発明液晶組成物が長寿命であることおよび時分割駆動方式に適したものであることを示すものである。

表1表 液晶組成物の配合比

添加剤 (既存性液晶に対する添加量)	配合比					
	ヘキサデシルビリジニウム プロマイド	N、N'-ジエチルチオ尿素	0.1 質量%	0.1 質量%	0.1 質量%	0.1 質量%
従来例1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
従来例1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
# 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
# 3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

51

52

n

m

l

k

j

i

h

g

f

e

d

c

b

a

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

-1

-2

-3

-4

-5

-6

-7

-8

-9

-10

-11

-12

-13

-14

-15

-16

-17

-18

-19

-20

-21

-22

-23

-24

-25

-26

-27

-28

-29

-30

-31

-32

-33

-34

-35

-36

-37

-38

-39

-40

-41

-42

-43

-44

-45

-46

-47

-48

-49

-50

-51

-52

-53

-54

-55

-56

-57

-58

-59

-60

-61

-62

-63

-64

-65

-66

-67

-68

-69

-70

-71

-72

-73

-74

-75

-76

-77

-78

-79

-80

-81

-82

-83

-84

-85

-86

-87

-88

-89

-90

-91

-92

-93

-94

-95

-96

-97

-98

-99

-100

-101

-102

-103

-104

-105

-106

-107

-108

-109

-110

-111

-112

-113

-114

-115

-116

-117

-118

-119

-120

-121

-122

-123

-124

-125

-126

-127

-128

-129

-130

-131

-132

-133

-134

-135

-136

-137

-138

-139

-140

-141

-142

-143

-144

-145

-146

-147

-148

-149

-150

-151

-152

-153

-154

-155

-156

-157

-158

-159

-160

-161

-162

-163

-164

-165

-166

-167

-168

-169

-170

-171

-172

-173

-174

-175

-176

-177

-178

-179

-180

-181

-182

-183

-184

-185

-186

-187

-188

-189

-190

-191

-192

-193

-194

-195

-196

-197

-198

-199

-200

-201

-202

-203

-204

-205

-206

-207

-208

-209

-210

-211

-212

-213

-214

-215

-216

-217

-218

-219

-220

-221

-222

-223

-224

-225

-226

-227

-228

-229

-230

-231

-232

-233

-234

-235

-236

-237

-238

-239

-240

-241

-242

-243

-244

-245

-246

-247

-248

-249

-250

-251

-252

-253

-254

-255

-256

-257

-258

-259

-260

-261

-262

-263

-264

-265

-266

-267

-268

-269

-270

-271

-272

-273

-274

-275

-276

-277

-278

-279

-280

-281

-282

-283

-284

-285

-286

-287

-288

-289

-290

-291

-292

-293

-294

-295

-296

-297

-298

-299

-300

-301

-302

-303

-304

-305

-306

-307

特開昭51-47587(5)

手 繼 捕 正 書 (方 式)

50 2 24

特許序長官病藤英雄

事件の表示

昭和49年特許願第121451号

発明の名称

液晶組成物

補正をする者

事件之分關係 特許出願人
名稱 510 株式会社 日立製作所

代理人

居 所 東京都千代田区九の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内 電話 東京750-2111 大代表
氏 名 6089 有理士 高 橋 明 夫

補正命令の日付 昭和50年1月28日

補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

袖 手 の 内 容

湖細書 10 頁の第 1 表および 11 頁を次の通り補正する。

第 2 表

	1週間放置後の 折出(ε)	1ヶ月放置後の 折出(室温20°C)	特性	
			しきい電圧(V)	fc(kHz)
実施例 1	無	無	7.0	1.4
# 2	*	*	7.0	1.5
# 3	*	*	7.1	1.7
# 4	*	*	7.0	1.4
# 5	*	*	7.0	1.3
# 6	*	*	7.1	1.4
従来例 1	有*	有	8.2	0.3
# 2	* *	* *	8.3	0.3
# 3	* *	* *	8.2	0.4

(注)*析出多い

以上